



EESTI MAAÜLIKOOL
Põllumajandus-ja keskkonnainstituut

Indrek Tamm

**LUBIVÄETISTE MÕJU MULLA KEEMILISTELE
OMADUSTELE**
EFFECT OF DIFFERENT LIME FERTILIZERS ON CHEMICAL PROPERTIES OF
SOIL

Bakalaureusetöö
Põllumajandussaaduste tootmise ja turustamise õppekava

Juhendaja: Tõnu Tõnutare, *PhD*

2020 Tartu

Eesti Maaülikool		Bakalaureusetöö lühikokkuvõte	
Kreutzwaldi 1, Tartu 51014			
Autor: Indrek Tamm		Õppekava: Põllumajandussaaduste tootmine ja turustamine	
Pealkiri: Lubiväetiste mõju mulla keemilistele omadustele			
Lehekülgi: 42	Jooniseid: 17	Tabeleid: 10	Lisaid: 0
Õppetool: Mullateadus			
Uurimisvaldkond: B410 Mullateadus, põllumajanduslik hüdroloogia, B434 Agrokeemia			
Juhendaja: Tõnu Tõnutare, PhD			
Kaitsmiskoht ja aasta: Tartu 2020			
<p>Muldade hapestumine on Eestis probleemiks, sest 54.5% põllumaast on suuremal või väiksemal määral happelised. Eestis tekib põlevkivi põletamisel suures koguses tuhka, mida saaks kasutada põldude lupjamisel. Töö eesmärgiks oli uurida erinevate põlevkivituhkade mõju mulla keemilistele omadustele. Töös kasutati Eesti Maaülikooli mullateaduse õppetoolis 2018/2019 õppeaastal teostatud nõukatse muldi, mida analüüsiti M3 ja AL meetodil. Tulemustest selgus et taimedele omastatava Ca, Mg ja K sisalduse muutus sõltub AL meetodil mulla lõimisest aga M3 meetodil mulla pH-st. P puhul ei ilmnenud seost ei pH ega lõimisega. Lubiväetistest oli efektiivseim mulla liikuvate toitainete suurendamisel PF tsüklontuhk ning kõige madalama efektiivsusega 135 päeva pikkusel katseperioodil CFB granuleeritud filtertuhk. Lisaks lühiajalisel katseperioodil ei leidnud kinnitust, et granuleeritud lubiväetiste efektiivsus erineb tolmjate lubiväetiste efektiivsusest. Saadud tulemused annavad infot erinevate põlevkivi põletustehnoloogiatest pärinevate tuhkade mõjust mulla toitainete sisaldusele ja mulla mõjule nende toitainete liikuvusele.</p>			
Märksõnad: Põlevkivi tuhk, lupjamine, Granuleeritud väetis,			

Estonian University of Life Sciences Kreutzwaldi 1, Tartu 51014		Abstract of bachelor's Thesis	
Author: Indrek Tamm		Specialty: Agricultural and Environmental Sciences	
Title: EFFECT OF DIFFERENT LIME FERTILIZERS ON CHEMICAL PROPERTIES OF SOIL			
Pages: 42	Figures: 17	Tables: 10	Appendixes: 0
Department: soil Sciences Field of research: B410 Soil science, agricultural hydrology phytopathology, B434 Agrochemistry Supervisors: Tõnu Tõnutare, PhD Place and date: Tartu 2020			
<p>The acidification of soils is problem in Estonia, 54,5% of the fields are more or less acidic. In Estonia by burning the oil shale in powerplants, lots of ash is produced, which could be used for liming of soils. The purpose of the research was to analyse the impact of different types of oil shale ashes on the soil chemical properties. Analysed samples origin from the experiment made in Estonian university of life sciences during 2018/2019 academic year.</p> <p>The results showed that the changes in the Ca, Mg and K content depends from the texture of the soil by the AL method and the pH of the soil by the M3 method. For P, there was no association with either pH or texture of soil. Of the lime fertilizers, PF cyclone ash was the most effective in increasing soil plant available nutrients and CFB granular filter ash with the lowest efficiency during the 135-day test period. In addition, it was not confirmed that efficiency of granulated ash differs from fly ash. The obtained results provide information on the effect of ashes from different oil shale combustion technologies on the content of soil nutrients and the effect of soil on the mobility of these nutrients.</p>			
Keywords: oil shale ash, liming, Granulated fertilizer			

Töös kasutatud lühendid

AL – atsetaat-laktaat meetod

EDTA – etüleendiamiintetraädikhape (Na sool)

M3 – Mehlich 3

ppm – miljondikosa (parts per million), arvuliselt $\text{ppm} = \text{mg kg}^{-1} = \mu\text{g g}^{-1}$

PF-f – tolmpõletus filter tuhk

PF-ts – tolmpõletus tsüklon tuhk

CFB-f – keevkihi filter tuhk

PF-fGr – granuleeritud tolmpõletus filter tuhk

CFB-fGr – granuleeritud keevkihi filter tuhk

LKJ- lubjakivi jahu

SISUKORD

SISSEJUHATUS	7
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	8
1.1. Muldade hapestumine	8
1.1.1. Looduslikud muldade hapestumist põhjustavad tegurid	8
1.1.2. Inimtegevusest põhjustatud muldade hapestumine	8
1.2. Muldade neutraliseerimine.....	9
1.3. Toitainete omastatavuse sõltuvus mulla reaktsioonist.....	9
1.4. Kasutatavad lubiväetised	10
1.4.1. Lubjakivi.....	10
1.4.2. Dolokivijahu	11
1.4.3. Puutuhk.....	11
1.4.4. Klinkritolm	11
1.4.5. Magevee-lubisetted.....	12
1.4.6. Sõnnik.....	12
1.5. Põlevkivi.....	13
1.5.1. Põlevkivituhk.....	13
1.5.2. Enefix	13
1.5.3. Granuleerimine	14
1.5.4. Ohud	15
2. MATERJAL JA METOODIKA.....	16
2.1. Mullad.....	16
2.2. Kasutatud lubiväetised	17
2.3. Katse kirjeldus	17
2.4. Keemiline analüüs.....	19
2.4.1 Mehlich 3 meetod	19
2.4.2. Atsetaat-laktaat meetod	19
2.4.3. Arvutused	19
3. TULEMUSED JA ARUTELU	21
3.1. Mulla toitainete sisaldus	21
3.2. Mulla mõju lubiväetiste toimele	24
3.3. Lubiväetiste mõju mullale.....	27
3.3.1. Seos lubiväetiste mõjule mullas	31
3.4. Granuleeritud ja granuleerimata tuha võrdlus	32

KOKKUVÕTE	36
SUMMARY	38
Kasutatud kirjandus	40

SISSEJUHATUS

Eestis kasvavate kultuuride sobivaim mulla reaktsioon on neutraalne, mis jääb vahemikku 6-7,5. Kõrvalekalded sellest põhjustavad taimedele toitainete omastatavuse vähenemist ja saakide langust (Annuk, 2019). Mulla Happelise reaktsiooni neutraliseerimiseks kasutatakse lubiväetiseid. Mullaseiere andmete kohaselt on 54,5% põllumuldadest suuremal või väiksemal määral happelised (Loide, 2020).

Eesti kasutab suurel määral energia tootmiseks põlevkivi, mille kõrvalsaaduseks on tuhk. 2018. aastal tekkis põlevkivituhka 9,4 miljonit tonni, millest põllumajanduses kasutati 53 tuhat tonni (Beger, 2019). Eestis on aastane lubja laotamise vajadus orienteeruvalt 298 tuhat tonni, kuid 2018 aastal kasutati lubiväetisi ainult 73 tuhat tonni (Loide, 2020). Põlevkivituhk on sobiv kasutamiseks lubiväetisena ja seda on kasutatud juba nõukogude ajast alates. Seoses uute põletustehnoloogiate (CFB) kasutuselevõttuga on muutunud ka tuhcade keemilised ja füüsikalised omadused. Nende tuhcade mõju kohta mulla keemilistele omadustele andmed puuduvad. Käitlemise hõlbustamiseks on hakatud tuhkasid granuleerima. Ka granuleerimise mõju kohta puuduvad täpsemad andmed.

Töö eesmärkideks oli uurida peamiselt põlevkivituhcade mõju mulla keemilistele omadustele, võrdluseks on ka töös kasutatud ka lubjakivijahu. Analüüsiti nelja elemendi, P, Ca, Mg ja K, sisalduse muutust, mulla pindmises 3 cm kihis peale lubiväetistega väetamise, mulla ülemises kihis. Lisaks uuritakse ka kahe analüüsi meetodi, AL ja M3, mõju P, Ca, Mg ja K liikuvuse hindamisele.

Töö hüpoteesid:

- Lubiväetiste mõju sõltub mulla omadustest
- Granuleeritud lubiväetiste efektiivsus erineb tolmjate lubiväetiste efektiivsusest
- Erinevad analüüsi meetodid annavad mõju kohta erinevaid tulemusi

Töö autor tahab tänada oma juhendajat Tõnu Tõnutare.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Muldade hapestumine

Mulla happelisust põhjustavad mullas leiduvad vesinik- ja alumiiniumioonid. Mida rohkem on mullas vabasid vesinikioone seda happelisem on muld (Järvan & Järvan, 2010). Muldade aktiivne hapesus on tingitud mullalahuses esinevatest vesinikioonidest ja potentsiaalne happesus on tingitud mullakoloididele neeldunud vesinik ja alumiinium ionidest. Potentsiaalne happesus võib üle minna aktiivseks ja aktiivne potentsiaalseks happesuseks.

1.1.1. Looduslikud muldade hapestumist põhjustavad tegurid

Peamise tegurina saab välja tuua mulla lähtekivimi karbonaatsuse. Karbonaatse lähtekivimiga muldadel on mulla reaktsioon neutraalne või siis õrnalt leeliseline, aga kui lähtekivim on madala karbonaatide sisaldusega siis ei jätku neid hapestavate ühendite neutraliseerimiseks. (Järvan & Järvan, 2010)

Sademed on tavaliselt kergelt happelised. Kui sademete hulk ületab aurustava vee hulga, siis tekib oht, et kaltsium ja magneesium leostuvad välja. Sademete osalise dissotseerumise tõttu moodustub vabasid vesinikioone. Läbi mulla voolav happeline vesi haarab kaasa Ca ja Mg ning viib selle sügavamatesse kihtidesse. Sealt jõuab see juba põhjavette, kust edasi jõgesse, järvedesse ja muudese veekogudesse. (Järvan & Järvan, 2010)

Lisaks põhjustab hapestumist muldade mineralisatsioon. Kui mikroorganismid lagundavad mulda produtseerivad nad CO_2 , mis lahustub vees ja moodustab süsihappe - H_2CO_3 . Süsihape, kui nõrk hape esineb vesilahuses ioonilises vormis: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ (Bolan et al., 2003)

1.1.2. Inimtegevusest põhjustatud muldade hapestumine

Kõige suurem hapestumise põhjus peitub mineraalväetiste kastutamisel, täpsemalt ammoniumipõhiste, karbamiidi ja väävel väetiste kasutamise tagajärjel. Hiinas tehti katse, kus võrreldi kahte mulda. 200 mg lämmastiku lisamisel kilogrammi mulla kohta langes pH ühel mullal 4,97 pealt 30. päevaks 4,33 peale, ja teisel mullal 5,01 pealt 4,76 peale. Väetiste hapestavat mõju saab vähendada üleväetamise vältimisega. (Zhou et al., 2014)

Nitrifikatsiooni protsessi iseloomustab järgmine reaktsioon: $\text{NH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Mulde hapestumist ei toimu kui kogu nitraat kasutatakse taime poolt ära. Hapestumine toimub ainult juhul, kui NH_4^+ nitrifitseeritub ja NO_3^- leostub. (Goulding, 2016)

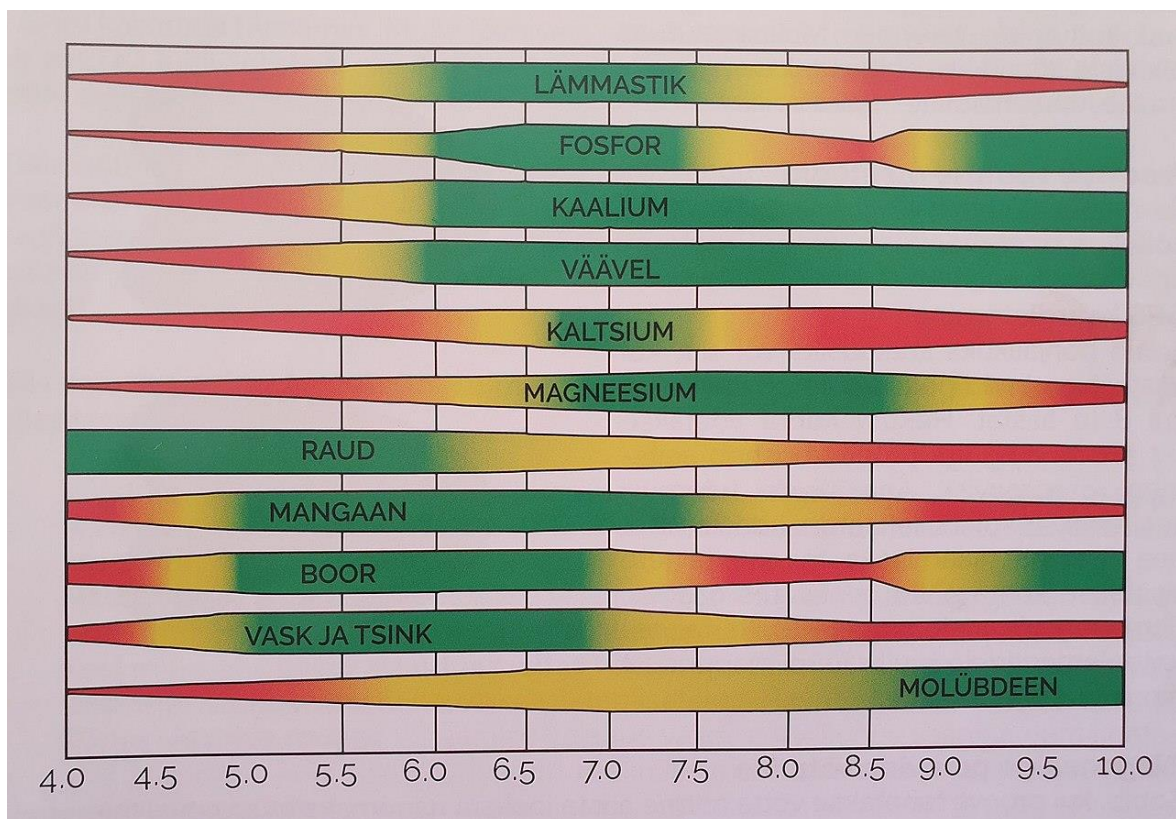
Ka saagi koristamine põhjustab hapestumist, kuna taimede poolt omastatud Ca ja Mg, viiakse koos saagi põllult minema. Teravilja kasvatamisel viiakse mullast minema 7-20 kg Ca, kuid ristikuga 105-110 kg ning lutserniga koguni 210-250 kg Ca hektari kohta. Kapsa puhul võib näit ulatada kuni 400 kg hektari kohta. (Järvan & Järvan, 2010)

1.2. Muldade neutraliseerimine

Muldade hapestumine põhjustab saakide vähenemist, pöördumatut savi mineraalide lahustumist ja katioonide vahetusvõime vähenemist, millega kaasneb mulla struktuuri halvenemine (Goulding, 2016). Enamus taimi kasvab hästi pH vahemikus 5,5-6,5, mis tõttu sihitakse muldade lupjamisel just seda vahemikku. Muldade lupjamisel lisatakse mullale Ca- ja Mg-ühendeid, mis vähendavad aluselist katioonide puudujääki. pH väärtuse tõus tänu lupjamisele tõstab negatiivset laengut, mille tagajärjel suureneb teiste katioonide absorptsioon. Kui Ca ja Mg suhe on liiga suur, siis võib olla Mg kättesaadavus taimedele raskendatud. Taimed saavad vajalikud toitained mullalahuses sisalduvatest anioonidest ja katioonidest (Ca^{2+} , Mg^{2+} ja K^+). Nende kontsentratsioon on määratud katioonide vahetus tasakaalu poolt. Lupjamise tulemusena võivad Ca ja Mg kontsentratsioonid mullalahuses kasvada nii lisatud lubiväetise kui ka mulla pH muutumise tagajärjel, sest need mõjutavad katioonide vahetusvõimet ja mõjutavad seega ka lahustuvate ja liikuvate katioonide tasakaalu (Bolan et al., 2003).

1.3. Toitainete omastatavuse sõltuvus mulla reaktsioonist

Mulla reaktsioonist sõltub toitainete omastavatus taimede poolt ja iga toitelemendil on oma optimaalne vahemik, mis enamasti jääb neutraalse reaktsiooni alasse. P puhul on teada, et kui mulla pH väärtus on 4,5, siis on P omastavatus 30%, pH väärtuse 5,5 juures 50% ja pH väärtuse 6,0 juures on omastavatus 100% (Loide, 2006). Joonis 1. on näha, et makro- ja poolmikroelemendide optimaalne pH vahemik on 6-7,5. Ka Eestis kasvatavatele kultuuridele on sobivaim pH vahemik 6-7, mistõttu on muldade lupjamine vajalik, et vältida muldade pH langemist alla optimaalse taseme (Kanger et al., 2014).



Joonis 1. Toitainete omastatavus sõltuvalt mulla reaktsioonist. (Annuk, 2019)

1.4. Kasutatavad lubiväetised

1.4.1. Lubjakivi

Põldude lupjamisel kasutakse Eestis kasutatakse kõige rohkem lubjakivijahu, 2018. aastal moodustas see 38% kogu lubiväetistest. (*PM069: Põldude lupjamine põllumajanduslikes majapidamistes*, 2020). Põllumajanduses sobib kasutada kaevandamisel jäägina üle jääviad sõlmeid, mis sobivad oma kaltsiumi- ja magneesiumisisalduse ning granulomeetria poolest hästi happeliste muldade lupjamiseks. Turul on mitmeid lubjakivijahusid, mille fraktsioon jääb 0 ja 4 mm vahele, Vasalemmast pärineval on fraktsiooni suuruseks 0-3 mm. CaO sisaldus on madalaim Eiverest pärineval lubjakivijahul, 47%, ning kõrgeim Karinust pärineval, 53,2%. MgO sisaldus jääb 0,5% ja 4,7% vahele. (Loide, 2014)

1.4.2. Dolokivijahu

Dolomiidijahu kasutati Eestis 2018 aastal üle 5178 tonni, mis moodustas 7% kasutatud lubiväetistest. (*PM069: Põldude lupjamine põllumajanduslikes majapidamistes*, 2020). Eestis toodetud dolomiidijahu fraktsioon jääb sarnaselt lubjakivijahuga 0-4 mm vahele. Erinevalt lubjakivist on dolokivis CaO hulk pea poole väiksem jäädes 27,2% ja 28,5% vahele. Kuid see-eest on MgO sisaldus suurem, madalam on Anelemast pärineval, 18,8 ning kõrgeim on Kurevere omal, 19,9% (Loide, 2014). Dolokivijahu kasutamine suurendab saagikust Mg vaestes muldades, kui seal ei esine Ca defitsiiti. Sellisel juhul on efekt vastupidine ja eriti tuleb see välja esimesel aastal peale väetamist. Selle pärast on soovitatav anda lubjakivi- ja dolokivijahu seguna. Parima tulemuse andis Eesti Maaviljeluse Instituudi pikajalises uuringus lubjakivi- ja dolokivijahu segu kasutamine vahekorras 1:1 kuni 3:1 (Järvan & Järvan, 2010). Dolokivijahu on kaevandamisel tekiv kõrval saadus ja selle kasutamine aitab vähendada kulutusi ning jäätmete ladustamisele kuluvat maaala ning lisaks on see ka loodusressursside säästev teguviis (Loide et al., 2010).

1.4.3. Puutuhk

Puutoormel töötavates katlamajades soojatoomise kõrvalsaadusena tekkivat tuhka on võimalik ära kasutada muldade neutraliseerimisel. Puidu tuhasisaldus on keskmiselt 0.6%, kuid sõltub puidu liigist. Puutuha kasutamisel on miinuseks, et tuha keemiline koostis sõltub algmaterjalist, mis on väga varieeruv ning võib sisaldada ka kahjulike aineid (raskmetallid). Eestis kasutakse katlamajades valdavalt hakkepuitu ning vähesel määral ka heina. Kuna biomassi tuhk koosneb suurest hulgast erinevatest elementidest, mille taim on elu jooksul mullast omandanud, siis on kasulik need elemendid taaskasutada uue saagi kasvatamiseks. (Raave, 2014). Lõuna-Rootsis läbi viidud katse põhjal, kus kasutati 4t/ha granuleeritud puutuhka saavutati saviliivmoreenil kasvavas kuusikus pH tõus 0,3-0,5 ühiku võrra. Ning Soome Metsauuringute Instituudi ammendatud turba rabas kase- ja paju võsaga läbi viidud katsete põhjal selgus, et puutuha mõju kestab 30-40. aastat. (Pärn, s.a.)

1.4.4. Klinkritolm

Klinkritolm tekib kõrvalsaadusena tsemenditööstuses ning alates 1997. aastast on seda kasutatud põldude lupjamiseks. AS kunda Nordic Tsemendi klinkritolm sobib suupäraselt muldade lupjamiseks kuna on kuiv ning peene fraktsiooniga (alla 0,1 mm), tänu millele seguneb hästi mullaga ja on kiiretoimeline. Klinkritolm sisaldub rohkesti kaaliumi,

magneesiumi ja väävli, näiteks 3 t klinkritolmuga viiakse mulda 165 kg K, 60 kg Mg ja 80 kg S. Kaltsiumi sisaldab klinkritolm 30% ja seda enamasti karbonaadina. Tänu kaltsiumsilikaatide ja kaltsiumoksiidi vähesele sisaldusele ei teki liigset mulla leelistumist üle doseerimisel (Järvan & Järvan, 2010). Põllumajandusministri 2005. aasta määrusega on põllumajanduses lupjamiseks kasutatava tsemendi tootmisel tekkiva klinkritolmu lubatavaks raskemetalli plii sisalduseks kehtestatud kuni 100 mg kg⁻¹ kohta. Klinkritolmu kasutamine põldude lupjamiseks on keelatud, kuna peale prügikütuse kasutama hakkamist on selle Pb sisaldus liiga kõrge (Kalm, 2012).

1.4.5. Magevee-lubisetted

Magevee-lubisetteid hakati kasutama 19.sajandil baltisakslaste poolt, kuid hoogsamalt hakati kasutama 1950. aastatel. Tänapäeval on magevee-lubisetted asendatud muude melioranditega tänu tehnoloogia arengule. Nõrglubjalsundid asuvad oruveerudel, ning on enamasti pealpool põhjavee piiri. Need on kaetud paarikümne sentimeetrise turba kihiga. Järvelubi on tekkinud umbjärvedes, vees lahustunud süsihappegaasi lendumise tagajärjel läheb lahustunud kaltsiumvesinikkarbonaat üle raskesti vees lahustuvaks kaltsiumkarbonaadiks, mis sadestub järve põhja. Sellised järved on kinni kasvanud ning lubjalsundeid katab turvas või harva vesi. Nõrglubja leelisus kaltsiumkarbonaadina on kõrgem kui järvelubjal, vastavalt 90 (77...97)% ja 79 (60...90)%. Nõrgllubi on ka paremate külviomadustega ning ühe kuupmeetri neutraliseerimisvõime on kaks korda suurem kui järvelubjal. Lisaks on tema lademed kergeminin ligipääsetavad. (Järvan & Järvan, 2010)

1.4.6. Sõnnik

Ka sõnnikut saab kasutada muldade neutraliseerimiseks. Eesti Maaülikooli IOSDV katseandmete analüüsimisel, mis pärinevad perioodist 2004-2015, leiti, et sõnniku kasutamisel on positiivne mõju mulla reaktsioonile (Kilki, 2016). Ka Aafrikas läbi viidud katse andis sarnase positiivse tulemuse. Katses kasutati viie erineva liigi sõnnikut: küüliku, sea, linnu, veise ja kitse. Sõnnikute keskmine Ca sisaldus oli 1.29% ja Mg 1,12% ja peale 21 päeva pärast sõnniku lisamist oli mulla keskmine pH tõusnud 4,6-t üle 5,6. pH tõus on seletatav kaltsium-orgaaniliste ainete kompleksi mikroobse lagunemisega ja sellele järgneva kaltsiumioonide hüdrolüüsiga. Hüdrolüüsi käigus vabanenud ioonid reageerivad vesinikuga ja alumiiniumioonidega ning tekib vees lahustumatu alumiiniumhüdrooksiid ja vesi. (Ubochi & Ano, 2007)

1.5. Põlevkivi

Maailmas on hinnatud põlevkivi varuks 10^{13} tonni, millest Eestis on $5 \cdot 10^9$ tonni. Eesti põlevkivi leiukohad asuvad Kirde-Eestis. Põlevkivi asub maapõues kihtidena, mille vahel on lubjakivikihid (Veiderma, 2003). 2018. aastal kaevandati Eestis 15,9 miljonit tonni põlevkivi mille põletamisel tekkis 9,4 miljonit tonni tuhka. Tekkinud tuhast läks taaskasutusse kõigest 1.9% ehk 175 000 tonni. 2018. aasta märtsis tegi Eesti Energia põlevkivituha müügi rekordi, müües 20 000 tonni, millest pool läks põllumajanduse valdkonda (Beger, 2019).

1.5.1. Põlevkivituhk

Põlevkivi põlemisel järel jääv tuhk on koostiselt üsna varieeruv, sõltub missugusest kihist põlevkivi pärineb, sorteerimisel alles jäänud vahekihtidest, mis koosneb suurel määral kaltsiumkarbonaatist. Põlevkivi tuhk on ideaalselt peen, ning läbib probleemideta 0,25 mm filtri. Fraktsioonilist ja keemilist koostist mõjutab tuhapüüdmissaadmete ehitus ja suitsugaaside liikumiskiirus. Kaltsiumi ja magneesiumi sisaldus on kõige suurem kambertuhal, vastavalt 38,6% ja 3,1%, järgnevad tsüklontuhk ja elektrifiltertuhk. Kuid K, S, P ja Si sisaldus on suurima elektrifiltertuhas, millel järgneb tsüklon- ja kambertuhk. Kambertuhas on raua ja alumiinium okside kõige vähem 1,9% ja teisel kahel on üle 12% sisaldus. Neutraliseerimisvõime poolest on taaskord parim kambertuhk (92,5%), järgneb tsüklontuhk (82,7%) ning madalaim on elektrifiltertuhk (65,6%) (Järvan & Järvan, 2010).

1.5.2. Enefix

Eestis müüakse põlevkivituhka Enefix nime all. Infomaterjalides lubatakse häid tulemusi kulunormiga 3t/ha. Joonis 2. on näha Enefix-i parameetrid. Enefix osakeste suurus jääb 99,5% ulatuses alla 0,15mm ja 0,4% osa moodustavad osakesed kuni 0,15-1,0 mm. Neutraliseerimisvõime on 60% ning keemiline koostis on järgmine: kaaliumi 19 g kg^{-1} , Mg $27,5 \text{ g kg}^{-1}$, S 21 g kg^{-1} , Ca 201 g kg^{-1} ja Fe $20,3 \text{ g kg}^{-1}$ (Enefix, n.d.). Läbiviidud mahekatsetes saadi lupjamise tulemusel 2017. aastal suvinisu ja põldherne katsepõllult saagilisa 150-830 kg (Kuusk, 2018).

Parameeter	Näitaja
Neutraliseerimisvõime, reaktiivsus (CaCO ₃), %	60
Granulomeetria, % osakesed < 0,15 mm	99,5
osakesed 0,15 – 1,0 mm	0,4
Elemendid g/kg	
Kaalium (K)	19
Magneesium (Mg)	27,5
Väävel (S)	21
Kaltsium (Ca)	201
Raud (Fe)	20,3
Elemendid mg/kg	
Fosfor (P)	620
Tsink (Zn)	40
Mangaan (Mn)	460
Koobalt (Co)	6,0
Molübdeen (Mo)	5,0
Vask (Cu)	14
Räni (Si)	200

Joonis 1. Mikroelementide sisaldus, granulomeetria ja neutraliseerimisvõime Enefix mullaparendajas. (Enefix, s. a.)

1.5.3. Granuleerimine

Tuhkade põllule laotamine on tülikas ja tolmutamise tõttu ka ebameeldiv. Tuha granuleerimisel saab seda põllule laotada väetiselaoturiga ja väheneb ka tolmutamine. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi poolt läbi viidud granuleerimata ja granuleeritud põlevkivituha, mis pärines Narva Elektriijaamast, võrdluses tuli välja, et granuleerimisel on neutraliseerimisvõimele negatiivne mõju, olles 1,4% madalam. Tõenäoline põhjus on neutraliseerimisvõime erinevuses on sideaine kasutamise vajadus. Graanulite vastupidavuseks hinnati heaks (*Granuleeritud põlevkivituha kasutamine mahepõllumajanduses*, 2019)

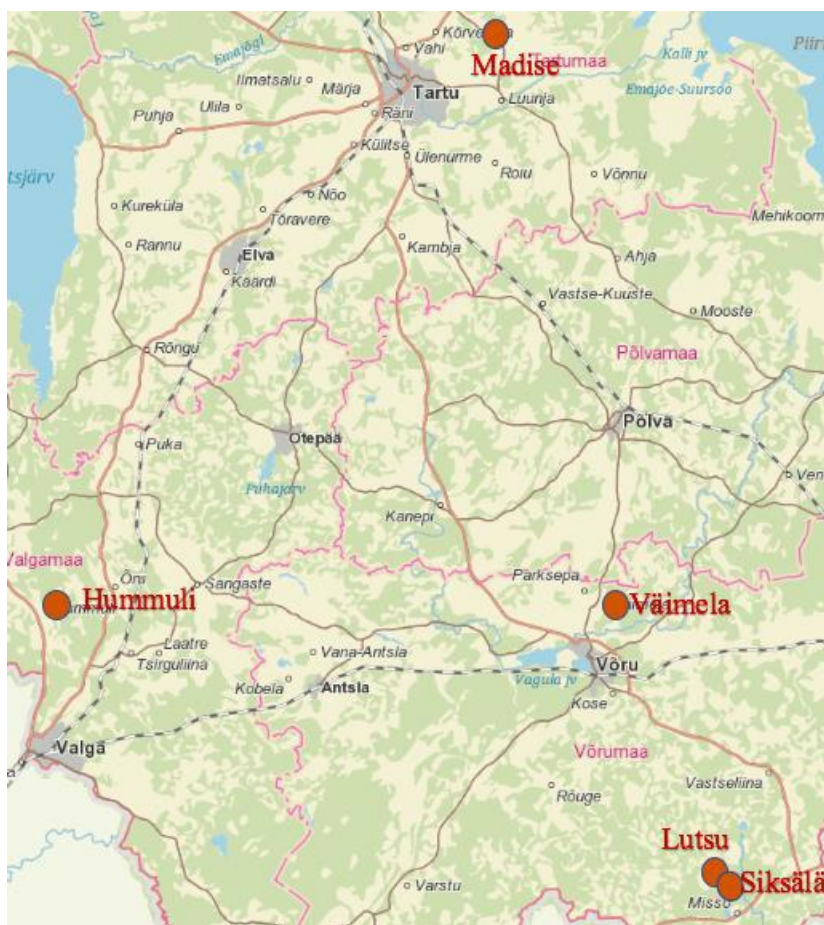
1.5.4. Ohud

Kuigi põlevkivitolm sisaldab valdavalt mineraalseid koostisosi, mis on olulised põllumajanduses ja aitavad parandada mulade omadusi, sisaldub neis ka ohtlike metalle, mis võivad tekitada keskkonnale kahju. Kõige kergemini leostuvad metallid põlevkivitolmus on nikkel, tsink ja kroom. Põlevkivitolmu lisamisel mullale suurenes kõige enam nikli liikuvus. Kuigi kontsentratsiooni määrad on madalad, tuleb siiski arvestada raskmetallide leostumisega, et vältida keskkonnakahju. (Adamson et al., 2010)

2. MATERJAL JA METOODIKA

2.1. Mullad

Katses kasutati viit erinevat happelise reaktsiooniga mulda, millest kolm pärines Võrumaalt (Lutsu, Siksälä ja Väimela), üks Tartumaalt (Madise) ja üks Valgamaalt (Hummuli). Joonisel 3. esitatud kaardil on märgitud katsemuldade päritolukohad. Mullad pärinevad põllumajanduslikult kasutatavate maade künnikihist. Muldade pH jäi vahemiku 4,7 kuni 5,7, lõimis oli sõredast liivast kuni kerge liivsavini ning üldsüsiniku sisaldus ulatus 1,30% kuni 2,45%. Tabel 1. on välja toodud muldade pH, lõimis ja süsiniku üldsisaldus.



Joonis 2. Katses kasutatud muldade päritolu. (Niilo, 2019)

Tabel 1. Katses kasutatud muldade iseloomustus (Niilo, 2019)

Põld	pH _{KCl}	Lõimis	C _{uld} , %
Siksälä	4,7	sõre liiv(l ₁)	1,30
Hummuli	4,8	sidus liiv(l ₂)	1,29
Väimela	5,7	sidus liiv(l ₂)	1,33
Madise	5,3	saviliiv(s ₁)	2,45
Lutsu	5,3	kerge liivsavi(ls ₁)	1,59

2.2. Kasutatud lubiväetised

Katses kasutati lubiväetistena Eesti Energia AS elektrijaamade tolmpõletuskatla (PF) tsüklon- ja filtertuhka ning tsirkuleeriva keevkihtkatla (CFB) filtertuhka ning OÜ Corestone Productioni lubjakivijahu, lisaks veel ka granuleeritud PF ja CFB katelde filtertuhka. Elektrijaamadest pärinev tolmpõletus lubiväetis on võrdlemise sarnase pH reaktsiooniga nii KCl kui ka H₂O lahuses (Tabel 2). Lubjakivijahu pH oli aga oluliselt madalama väärtusega, pH_{KCl} 6,9 ja pH_{H₂O} 7,2. Samuti oli erinev katses kasutatud lubiväetiste granulomeetriline koostis, filtertuhkadel oli osakeste suurus kuni 40 µm ja tsüklontuhal kuni 90 µm. Lubjakivijahu koosnes 95% ulatuses alla 1 mm suurustest osakestest. Granuleeritud tuhkadel olid osakesed oluliselt suuremad 2 - 8mm.

Tabel 2. Katses kasutatud lubiväetiste iseloomustus (Niilo, 2019)

Lubiväetis	pH _{KCl}	pH _{H₂O}	Osakeste suurus
PF filter tuhk	12,6	12,5	kuni 40 µm
PF tsüklontuhk	12,6	12,5	kuni 90 µm
CFB Filtertuhk	12,5	12,4	kuni 40 µm
Granuleeritud CFB	12,4	12,1	2-8mm
Graunuleeritud PF	12,5	12,3	2-8mm
Lubjakivijahu	6,9	7,2	95% alla 1,0 mm

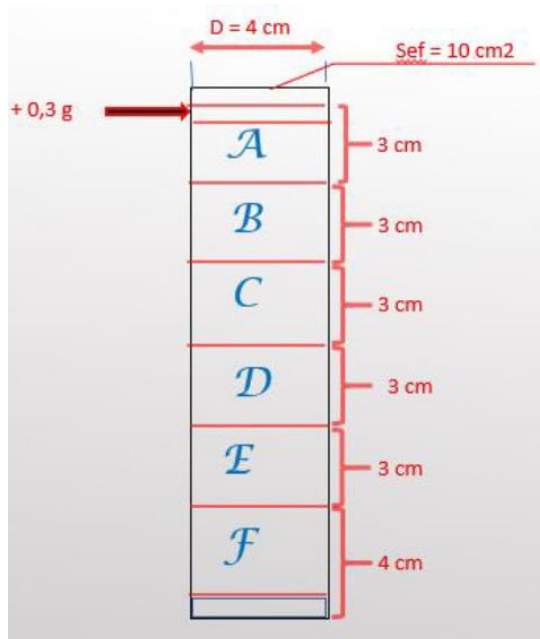
2.3. Katse kirjeldus

Töös kasutati Eesti Maaülikooli mullateaduse õppetoolis 2018/2019 õppeaastal teostatud nõukatse muldi. Sama katse tulemusi kasutas Lisette Niilo oma 2019 aastal kaitstud magistritöös (Niilo, 2019). Katse anumad valmistati 4 cm läbimõõduga PVC-torust, mis lõigati 22 cm pikkusteks tükkideks. Katseanumate põhjaks kasutati vahtplastist korki, mille kinnitamisel jälgiti, et põhi ei oleks hermeetiline. Katse anumad täideti eelnevalt läbi 2 mm

avadega sõela sõelutud muldodega. Iga mullaga täideti 21 toru ning kogu katses oli kokku 105 anumat Käesolevas töös kasutati neist ainult 35 anumast olnud muldi. Igasse anumasse lisati 0.3 g lubiväetist. Tagamaks lubiväetise ühtlast jagunemist pinnale segati kaalutud lubiväetis eelnevalt 5 g mullaga ja laotati ühtlase kihina anumast olnud mullale. Lähtudes mulla keskmisest tihedusest 1.5 g cm^3 paiknes kogu lisatud lubiväetis 2 – 3 mm paksuses mulla pinnakihis. Selline kogus lubiväetist vastab arvestuslikult väetise lisamisele normiga 2.4 t ha^{-1} . Katses kasutati 5 erineva mulla ja 6 erineva lubiväetise segusid, kontrollvariandile ühtegi väetist ei lisatud.

Katse algas 30.10.2018 ning 135 päeva vältel hoiti katseanumaid temperatuuril 21°C . Imiteerimaks muldades meie piirkonnale iseloomulikku niiskust looduslike tingimusi lisati igale katseanumale iga nädal 20 ml destilleeritud vett. Kasutatud vee kogus vastas sademehulgale 63 mm kuus, mis on ligilähedane Eesti juuni, juuli ja septembri paljuaastasele keskmisele sademehulgale (Riigi Ilmateenistus).

Katse jagati kestvuse järgi kolmeks erinevaks perioodiks: 40, 90 ja 135 päeva. Perioodide lõpul korjati igast variandist ära üks proov. Peale katseperioodi lõppu jagati mullad 3 cm kihtideks (joonis 4). Keemilised analüüsid tehti eraldi kõigist kihtidest. Antud töös kasutati ainult 135 päevase inkubeerimisperioodi läbinud katsemuldade kahte pindmist kihti (0 – 3)



Joonis 3. Nõukatsetes kasutatud anum koos mulla jaotusega kihtideks. Mulla kihtide tähistused (A kuni F), lisatud tuha kogus (0,3g) , toru diameter (D) ja pindala (S). (Niilo, 2019)

2.4. Keemiline analüüs

2.4.1 Mehlich 3 meetod

Mehlich 3 meetodi puhul kaaluti loksutus anumasse $2.5g \pm 0,1g$ mulda. Mullale lisati 25ml M3 ekstraktsioonilahust (0,2M CH_3COOH , 0,25M NH_4NO_3 , 0,015M NH_4F , 0,013M HNO_3 , 0,001M EDTA vesilahus, pH=2,5) ning viivitamatult alustati loksutamist intensiivsusega 200 võnget minutis. Loksutamine lõpetati täpselt 10 minuti täitumisel (Mehlich, 1984). Peale seda filtreeriti saadud ekstrakti kaks korda, esimest korda paberfiltriga ja teistkorda membraanfiltriga (0,45 μm , läbimõõt 25 mm, nylon, Agilent®). Taimetoitelementide sisalduste määramiseks analüüsiti filtraati mikrolaineplasma aatomemissioon spektromeeteriga (Agilent MP-AES 4100).

2.4.2. Atsetaat-laktaat meetod

AL meetodi puhul kaaluti loksutus anumasse $2,5g \pm 0,1g$ mulda, mullale lisati 50 ml atsetaat-laktaat ekstraktsioonilahust (0,1M $NH_4C_2H_3O_2$, 0,4M CH_3COOH vesilahus, pH=3,7) ning loksutati 4 tundi sagedusel 100 võnget minutis (Egner et al., 1960). Peale seda filtreeriti kaks korda, esimest korda paberfiltriga ja teistkorda membraanfiltriga (0,45 μm , läbimõõt 25 mm, nylon, Agilent®). Filtraati analüüsiti taimetoitelementide sisalduse määramiseks mikrolaineplasma aatomemissioon spektromeeteriga (Agilent MP-AES 4100).

2.4.3. Arvutused

Mõju hindamise aluseks oli elemendi sisalduse muutus ülemises 3 cm kihis võrreldes väetiseta kontrollprooviga. Lubiväetise mõju hindamiseks lahutati iga proovi uuritava elemendi sisaldusest kontrollproovi elemendi sisaldus. Sellega saadi lubiväetise mõjust põhjustatud elemendi sisaldus. Erinevate mullaproovide ja lubiväetiste mõju paremaks võrdlemiseks arvutati muutused suhtena sisaldusse. Mõju esitati sisalduse muutuse %-na ja arvutamiseks kasutati valemit:

$$Mõju (\%) = [(XT - XK) / XT] \times 100,$$

kus:

XT ja XK on proovide elemendi sisaldused, milles

X – muld,

T – lubiväetis,

K – kontrollproov, lubiväetiseta

Mõjud arvutati eraldi kõigi muld – lubiväetis variantide kohta. Mulla mõju uurimiseks leiti keskmised elemendi sisalduse muutused kõikide tuhkade toime kohta muldade kaupa ning esitati tulpdiagrammidena. Lubiväetise mõju leidmiseks leiti uuritava lubiväetise poolt põhjustatud muutused kõikidel muldadel ning esitati karp-vurrud diagrammidel. Andmete koondamiseks, analüüsimiseks ning jooniste tegemiseks kasutati MS Excel tarkvara.

Elementide vahelise korrelatsiooni arvutamiseks kasutati MS Excel tarkvara. Korrelatsioon loeti tugevaks kui korrelatsioonikordaja väärtus on suurem kui 0,7 ja keskmiseks, kui kordaja väärtus oli 0,3 ja 0,7 vahel (Kaart, s. a.).

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1. Mulla toitainete sisaldus

Analüüside tulemusel saadud muldade toitainete sisaldused AL ja M3 meetoditel on esitatud tabelites 3 ja 4. Tulemustest nähtub, et M3 poolt ekstraheeritakse mullast kõiki taimetoitelemente suuremas koguses kui AL meetodiga, samas Ca:Mg suhe oluliselt ei erine kahe meetodi vahel, jäädes vahemikku 4,1 kuni 9,7. Muldade toiteelementide sisalduse hindamiseks on Eestis olemas gradatsioonid nii M3 (tabel 6) kui ka AL (tabel 5) meetodile ning muldade kuuluvus erinevatesse sisalduse klassidesse on esitatud tabelis 7 (AL) ja tabelis 8 (M3).

Tabel 3. Katsemuldade taimetoiteelementide sisaldus ja Ca:Mg suhe AL meetodil

	P	K	Ca	Mg	Ca:Mg
	ppm	ppm	ppm	ppm	
Siksälä	44,6	56	589	74	8,0
Hummuli	42,9	102	759	186	4,1
Väimelala	80,4	129	1105	114	9,7
Madise	20,3	101	1448	287	5,1
Lutsu	30,0	111	1916	257	7,5

Tabel 4. Katsemuldade taimetoiteelementide sisaldus ja Ca:Mg suhe M3 meetodil

	P	K	Ca	Mg	Ca:Mg
	ppm	ppm	ppm	ppm	
Siksälä	157	119	808	148	6,8
Hummuli	64,8	229	918	159	4,0
Väimelal	338	147	1137	158	7,7
Madise	63,1	386	2275	197	5,9
Lutsu	45,0	288	2334	168	8,1

Tabelis 3. on näha AL meetodil määratud muldade toitainete sisaldus ja tabelis 4. M3 meetodil määratud muldade toitainete sisaldus. M3 järgi on mullas toitainete sisaldus suurem. P on 69,8%, Mg on 23,2%, Ca 20,3% ja K on 40,0% rohkem võrreldes AL meetodiga. Sarnaselt käesolevale tööle sai ka Meit Jürgens oma magistritöös M3 meetodiga kõrgema tulemuse kui AL meetodiga analüüsides taimedele omastatava fosfori sisaldust (Jürgens, 2016).

Tabel 5. Muldade gradatsioon AL meetodil määratud taimetoitelementide sisalduse järgi (Nurmekivi, 2002)

Sisaldusklass	P	K	Mg*
	ppm	ppm	ppm
Väga madal	< 20	<50	
Madal	21...40	51...100	<80
Keskmine	41...81	101...200	90...140
Kõrge	82...121	>200	>140
Väga kõrge	>122		

*Muldade kohta, mille pHKCl < 5,6 ja huumusesisaldus kuni 5,0%

Tabel 6. Muldade jaotus M3 meetodil erinevatesse taimetoiteelementide sisalduse klassidesse vastavalt väetistarbe gradatsioonile. (*Väetistarbe gradatsioon*, 2015)

Sisaldusklass	P	K	Mg
	ppm	ppm	ppm
Väga madal	< 20	<55	<45
Madal	20...45	56...130	45...100
Keskmine	46...90	131...240	101...150
Kõrge	91...145	>240	151...220
Väga kõrge	>145		>220

Tabel 7. Katse muldade jaotus toitainete sisaldusklassidesse AL meetodil

	P	Mg	K
Siksälä	keskmise	madal	madal
Hummuli	keskmise	kõrge	keskmise
Väimelal	keskmise	keskmise	keskmise
Madise	väga madal	kõrge	keskmise
Lutsu	madal	kõrge	keskmise

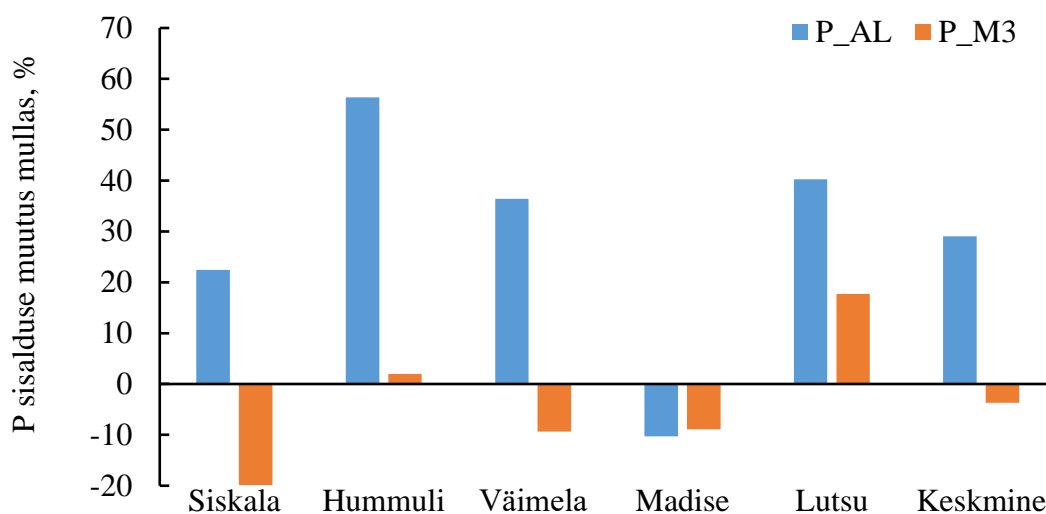
Tabel 8. Katse muldade jaotus toitainete sisaldusklassidesse M3 meetodil

	P	Mg	K
Siksälä	väga kõrge	keskmise	madal
Hummuli	keskmise	kõrge	keskmise
Väimelal	väga kõrge	kõrge	keskmise
Madise	keskmise	kõrge	kõrge
Lutsu	madal	kõrge	kõrge

Võrreldes muldade jaotust sisaldusklassidesse AL ja M3 meetodi järgi ilmnevad erinevused. Kui AL meetodi järgi on mullad fosfori järgi keskmise või madala sisaldusega (tabel 7), siis samad mullad M3 meetodi järgi on keskmise või väga kõrge fosfori sisaldusega (tabel 8). Ainult üks muld (Lutsu) on mõlema meetodi järgi madala ja üks (Hummuli) keskmise fosfori sisaldusega. Kahe mulla puhul (Siksälä ja Väimela) on toimunud muutus kahe astme võrra. Mg sisalduse järgi on kolm mulda (Hummuli, Madise ja Lutsu) mõlema meetodi järgi kõrge sisaldusega muldade klassis, Siksälä ja Väimela mullad on nihkes ühe astme võrra. Kaaliumi sisalduse poolest kuuluvad mullad AL meetodi järgi valdavalt keskmise sisaldusega klassi. Madal on kaaliumi sisaldus vaid Siksälä mullas ja seda mõlema meetodi järgi. Madise ja Lutsu mullad kuuluvad M3 meetodi tulemuste järgi aga ühe astme võrra kõrgemasse, kõrge kaaliumi sisaldusega muldade klassi. Seega näitavad saadud tulemused, et mulla kuulumine ühte või teise taimetoitelemndi sisalduse klassi sõltub kasutatavast määramismeetodist.

3.2. Mulla mõju lubiväetiste toimele

Elementide sisalduse muutus erinevates muldades ja erinevatel määramismeetoditel on erinev (joonis 6). P sisalduse muutus mullas AL meetodiga on enamuse muldade puhul positiivne, maksimaalne muutus on Hummuli mulla puhul, 56,3%. Ainuke negatiivse P sisalduse muutusega muld on Madise (-10,3%). Keskmise P sisalduse muutus AL meetodi järgi on 29%, mis on aga oluliselt erinev samadest muldadest M3 meetodiga saadud tulemusest, mis on -3,7%. Suurim P sisalduse muutus on Lutsu mullal (17,7%), kolme mulla puhul on aga muutused negatiivsed ulatudes kuni -19,9%-ni. Negatiivsed tulemused on võisid tekkida keemiliste reaktsioonide tagajärjel mistõttu muutus P raskesti lahustuvaks ja andis madalama tulemuse võrreldes kontrollprooviga või vastupidi, element on muutunud lupjamise tagajärjel kergesti lahustuvaks ja leostunud katseperioodi vältel sügavamatesse kihtidesse. Käesoleva töö käigus muutuse põhjust välja ei selgitatud. Selget seost liikuva P sisalduse muutuse ja määratud mulla omaduste (pH, lõimis) vahel AL ja M3 meetodi puhul ei ilmnenud.

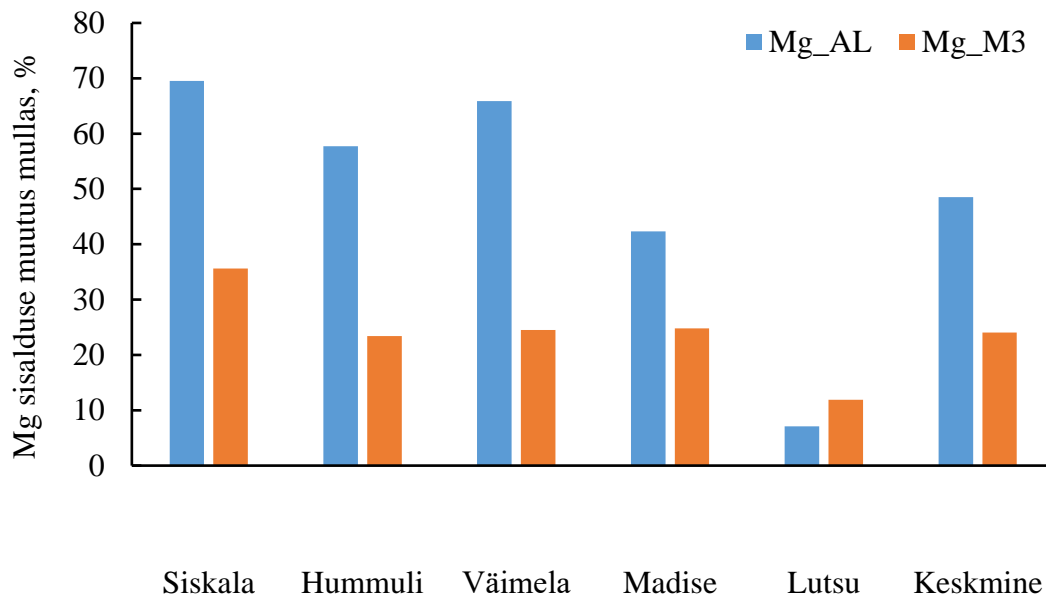


Joonis 6. P sisalduse muutus (%) kasutatud lubiväetiste toimet katse muldade ülemises 3 cm kihis AL ja M3 meetodil.

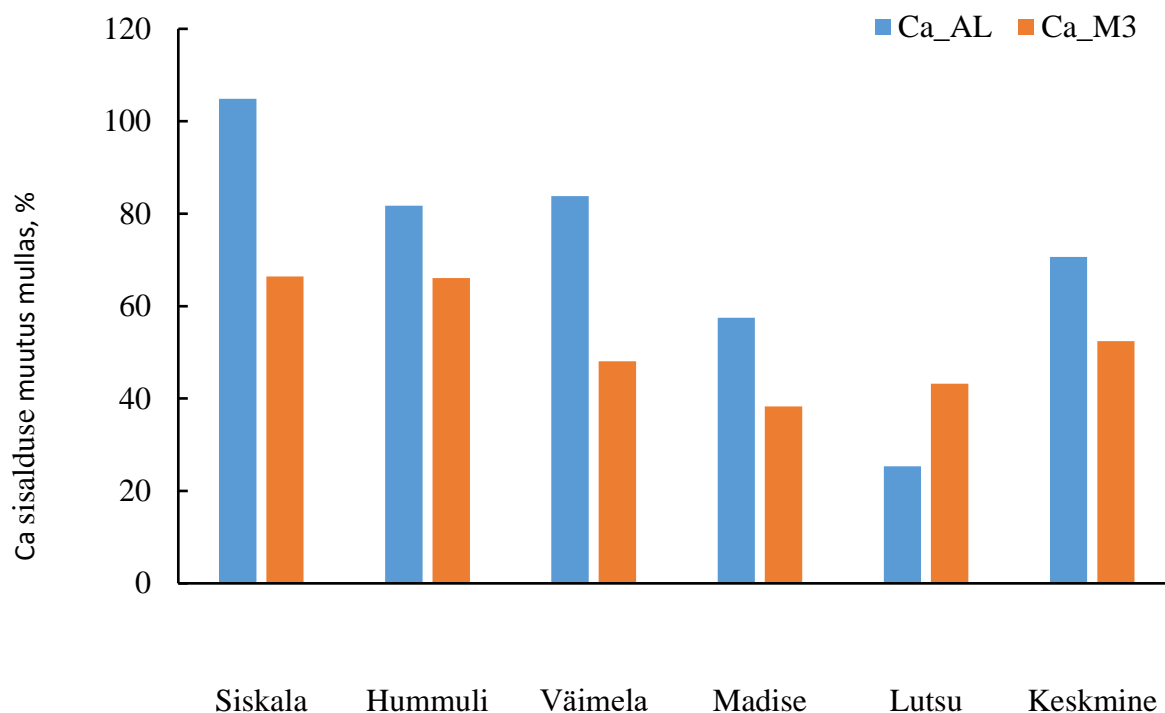
Erinevalt P-st on liikuva magneesiumi, kaaliumi ja kaltsiumi sisalduse muutused mullas nii AL kui ka M3 meetodiga määratult positiivsed (joonised 7, 8, 9), mis on lubiväetiste lisamise oodatav tulemus. Liikuva magneesiumi ja kaltsiumi mõju karakteristik on sarnane. Kõige suurem muutus on lubiväetiste põhikomponendi kaltsiumi sisalduse muutuses, mis kasvab

AL meetodi järgi keskmiselt 71% ja M3 meetodi tulemustel 52%. Suuremad muutused on Siksälä, Hummuli ja Väimela muldade puhul, väikseim aga Lutsu (25%). Ainult Lutsu mulla puhul on M3 meetodil kaltsiumi sisalduse muutus suurem võrreldes AL meetodiga. Sarnane anomaalia ilmneb Lutsu mulla puhul ka Mg sisalduse muutuses. AL meetodil määratud Mg muutus jääb vahemiku 7% kuni 70%, olles madalaim Lutsu mullas ja kõrgeim Siksälä mullas. M3 meetodil jäid tulemused enamasti tagasihoidlikumaks. Kui keskmine Mg sisalduse muutus AL meetodiga on 49%, siis M3 meetodiga on see poole väiksem, 24%

Mg sisalduse muutus võrreldes kaltsiumiga on AL meetodil 22% ja M3 meetodil 28,4% väiksem. Mõlema toitaine (Mg ja Ca) puhul on märgata, et suuremad muutused AL meetodil määratavas liikuva vormi sisalduses on omased kergema lõimiseiga muldadele. Ca puhul M3 meetodiga on suuremad muutused muldades, mille pH oli alla 5.0 (Hummuli ja Siksälä).

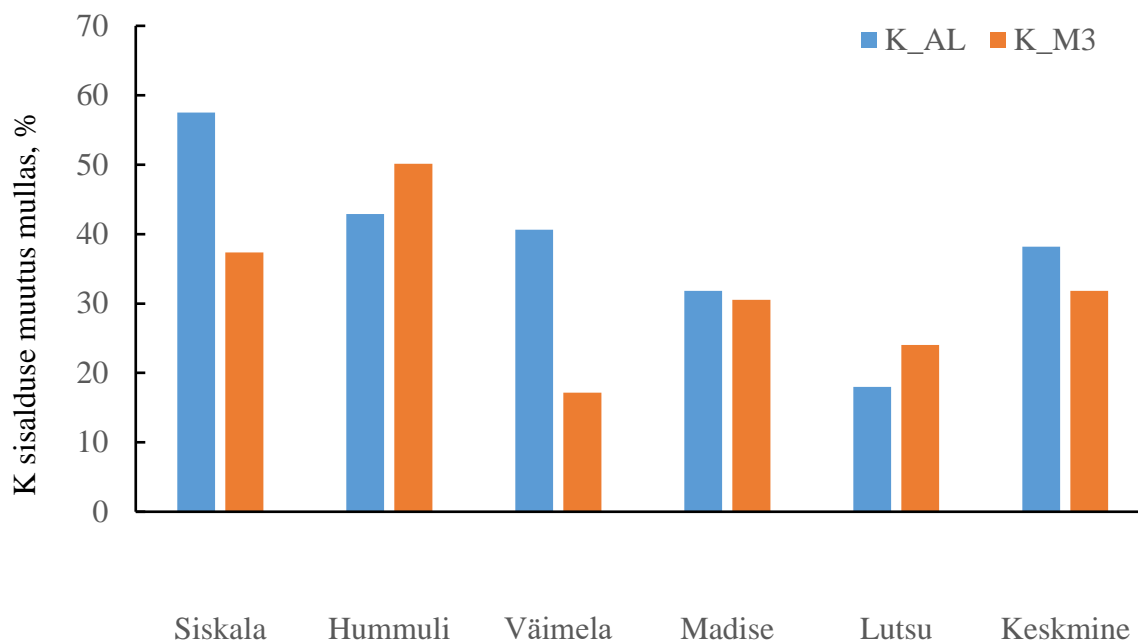


Joonis 7. Mg sisalduse muutus (%) kasutatud lubiväetiste toimel katse muldade ülemises 3 cm kihis AL ja M3 meetodil.



Joonis 8. Mg sisalduse muutus (%) kasutatud lubiväetiste toimet katse muldade ülemises 3 cm kihis AL ja M3 meetodil.

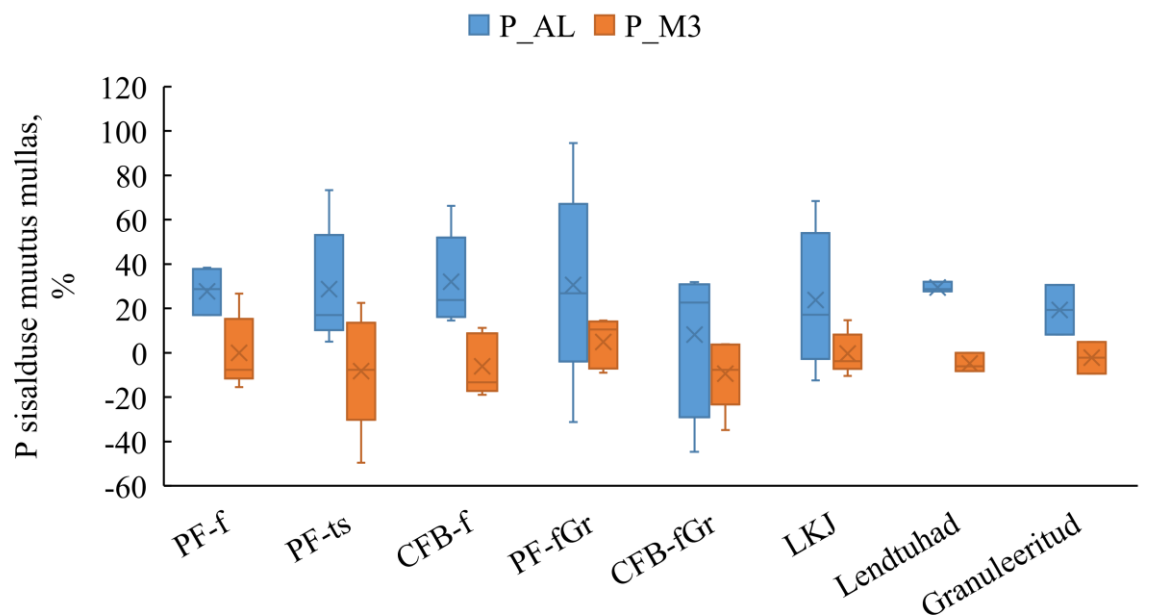
Sarnaselt liikuva kaltsiumi ja magneesiumi sisalduse muutustele mullas lubiväetiste mõjul on ka kaaliumi puhul keskmine muutus AL meetodiga suurem võrreldes M3 meetodi tulemustega. Erinevuseks on aga AL ja M3 meetodil määratud tulemuste omavaheline suhe erinevate muldade puhul. Kahe mulla (Siskala ja Väimela) puhul on AL meetodi tulemus suurem võrreldes M3 meetodi tulemustega, Hummuli ja Lutsu mulla puhul on seos aga vastupidine. Madise mulla puhul on kahe meetodi tulemused praktiliselt võrdsed (vahe on ainult 1%). Analoogselt kaltsiumile ja magneesiumile on ka kaaliumi puhul AL meetodil muutuse suurus seotud lõimisega. Mida kergem on mulla lõimis seda suurem on K sisalduse muutus. M3 meetodi puhul paistab ilmneb seos mulla pH-ga. Mida madalam on pH väärtus (happelisem muld) on seda suurem lubiväetisest põhjustatud mulla liikuva K sisalduse muutus.



Joonis 9. Mg sisalduse muutus (%) kasutatud lubiväetiste toimet katse muldade ülemises 3 cm kihis AL ja M3 meetodil.

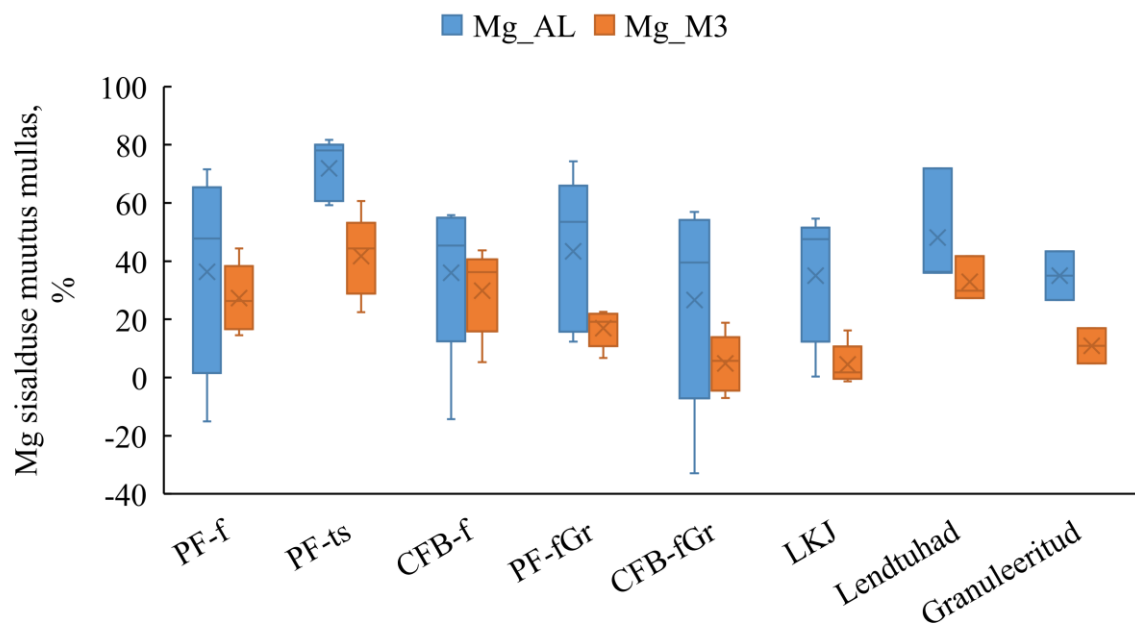
3.3. Lubiväetiste mõju mullale

Kasutatud lubiväetistel on muldade P sisaldusele küllaltki sarnane mõju (joonis 10). Nii AL kui ka M3 meetodi tulemuste järgi üksi kasutatud lubiväetistest teistest oluliselt tugevamat või nõrgemat mõju mulla liikuvale P sisaldusele ei avalda. Märgata on, et granuleeritud väetiste mõjud varieeruvad suuremal määral võrreldes lendtuhkadega. Samas ilmneb oluline erinevus AL ja M3 meetodil määratud tulemuste vahel. Kui AL meetodil on nii lendtuhkade kui ka granuleeritud tuhkade keskmised P sisalduse muutused positiivsed (29 ja 19% vastavalt), siis M3 meetodi tulemuste järgi on nii lendtuhkadel kui ka granuleeritud tuhkade mõju muldade P sisaldusele negatiivne (-6 ja -2% vastavalt).



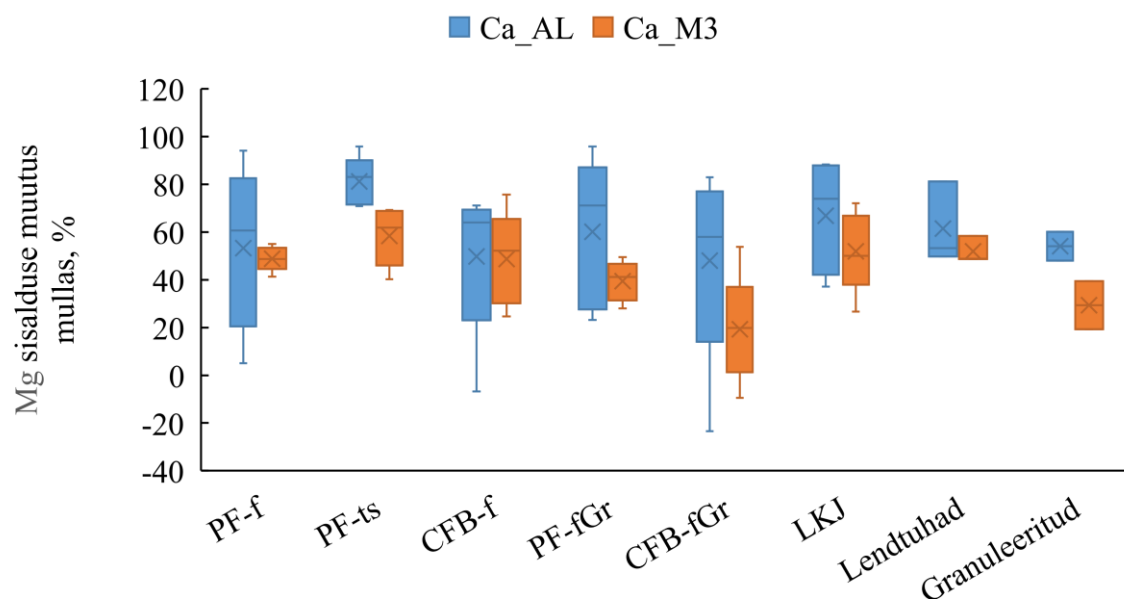
Joonis 10. Erinevate lubiväetisete mõju taimedele omastatava P sisaldusele muldades AL ja M3 meetodil.

Liikuva Mg sisalduse muutus poolest on efektiivseim PF tsüklontuhk, mille puhul keskmine muutus AL meetodil määratuna ulatub 78%-ni (Joonis 11). PF tsüklontuha mõju on suurem CFB-filertuha, granuleeritud CFB filertuha ja lubjakivijahu toimest AL meetodil määratuna. Kõigi ülejäänud viie (PF filertuha, CFB filertuha, granuleeritud PF filertuha, granuleeritud CFB filertuha ja lubjakivijahu) mõju AL meetodil jääb keskmine mõju ühtlaselt 40 kuni 53% vahele. M3 meetodi järgi on Mg sisalduse muutused suhteliselt kitsamas vahemikus võrreldes AL meetodi suhteliselt laia vahemikuga. Analoogselt AL meetodi tulemustega on ka M3 meetodil PF tsüklontuha mõju Mg sisaldusele oluliselt suurem granuleeritud CFB tuha ja lubjakivijahu toimest. Võrreldes tulemusi meetodite kaupa selgub, et PF tsüklontuha puhul on AL meetodi tulemused oluliselt kõrgemad M3 meetodi puhul määratud tulemustest. Kuigi AL meetodi järgi on muutused suuremad, siis tulemused näitavad olulist erinevust ainult granuleeritud tuhkade mõjul AL ja M3 meetodi vahel (Joonis11).



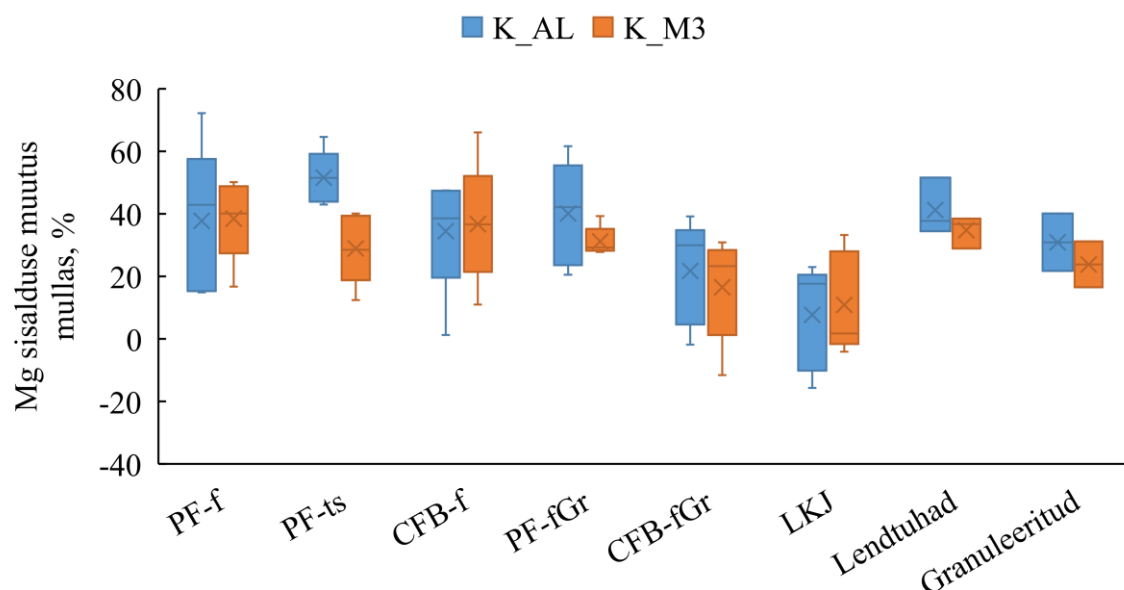
Joonis 11. Erinevate lubiväetisete mõju taimedele omastatava Mg sisaldusele muldades AL ja M3 meetodil.

Kaltsiumi puhul on analoogselt magneesiumiga kõige suurem keskmine mõju PF tsüklontuhal nii AL (81%) kui ka M3 (62%) meetodil ning AL meetodi tulemused on oluliselt suuremad võrreldes M3 meetodil saadud tulemustega (joonis 12). Samuti on oluline erinevus meetodite vahel granuleeritud väetiste mõju tulemustes. Kui välja jätta kõige kõrgemat mõju omav PF tsüklonituhk, siis ülejäänud viie tuha keskmine mõju jääb vahemikku 58 kuni 74%, olles ligikaudu 20% kõrgem magneesiumi mõjust. Ka lendtuhkade keskmine mõju liikuva Ca sisaldusele on nii AL kui M3 meetodil määratuna 16 – 19% kõrgem magneesiumi vastavast näitajast. Analoogselt magneesiumile on ka kaltsiumi puhul AL meetodi tulemused suurema hajuvusega võrreldes M3 tulemustega.



Joonis 12. Erinevate lubiväetiste mõju taimedele omastatava Ca sisaldusele muldades AL ja M3 meetodil.

Kõige suurem on liikuva kaaliumi sisalduse muutus AL meetodi järgi PF tsüklontuha kasutamisel (52%) (joonis 13). Analoogselt kaltsiumi ja magneesiumile erineb AL meetodil määratud kaaliumi tulemus oluliselt vastavast M3 meetodil saadud tulemusest (keskmine 29%). Erinevalt M3 meetodi puhul saadud kaltsiumi ja magneesiumi tulemustest ei ole PF tsüklontuha keskmine mõju teistest lubiväetistest kõrgem. Suurema mõjuga liikuva kaaliumi sisaldusele on nii PF filtertuhk, CFB filtertuhk ja granuleeritud PF filtertuhk. AL ja M3 meetodil määratud lubiväetiste mõjud liikuva kaaliumi sisaldusele ei erine ei väetiste (välja arvatud PF tsüklontuhk) ega väetisegruppide kaupa. AL meetodil järgi on PF tsüklontuhal oluliselt suurem mõju liikuva kaaliumi sisaldusele võrreldes lubjakivijahuga ja granuleeritud CFB filtertuhaga.



Joonis 13. Erinevate lubiväetisete mõju taimedele omastatava K sisaldusele muldades AL ja M3 meetodil.

3.3.1. Seos lubiväetiste mõjule mullas

Võrreldes magneesiumi ja kaltsiumi graafikuid on märgata korrelatsiooni, kuid kaltsiumi puhul on mõju suurem. AL meetodi puhul on korrelatsioon tugev, korrelatsiooni kordaja on 0,91(tabel 9.) kuid M3 meetodi puhul on korrelatsioon kaltsiumi ja magneesiumi vahel keskmine, korrelatsiooni kordaja on 0,60 (tabel 10.). AL meetodi puhul on tugev korrelatsioon ka K ja Mg vahel, korrelatsioonis kordaja on 0,82, ning ka Ca ja K vahel võib lugeda korrelatsiooni tugevaks, kordaja väärtus on 0,70. M3 meetodi puhul on Mg ja K ning Ca ja K vaheline korrelatsioon keskmise tugevusega. M3 meetodi puhul on P korrelatsioon kõigi elementidega nõrk ja negatiivne.

Tabel 9. Korrelatsioon AL meetodil analüüsitud elementide vahel

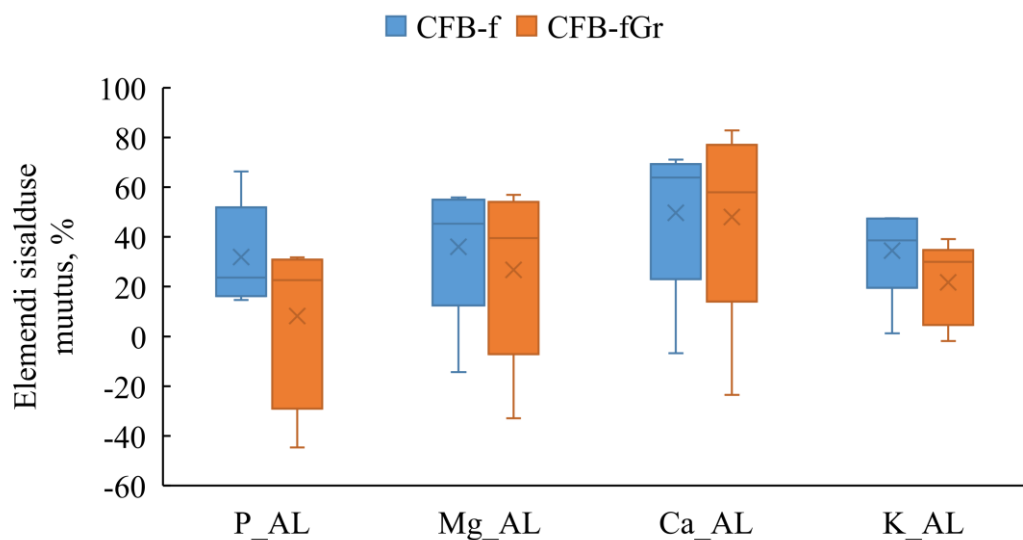
	P_AL	Mg_AL	Ca_AL	K_AL
P_AL	1			
Mg_AL	0,157	1		
Ca_AL	0,212	0,909	1	
K_AL	0,234	0,816	0,70	1

Tabel 10. Korrelatsioon M3 meetodil analüüsitud elementide vahel

	P_M3	Mg_M3	Ca_M3	K_M3
P_M3	1			
Mg_M3	-0,305	1		
Ca_M3	-0,161	0,603	1	
K_M3	-0,034	0,566	0,574	1

3.4. Granuleeritud ja granuleerimata tuha võrdlus

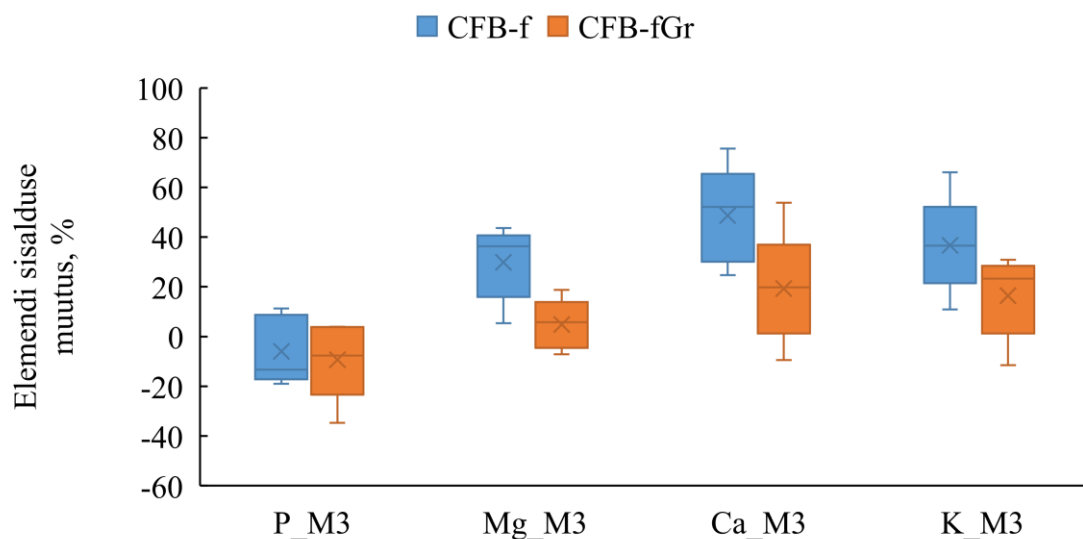
Granuleeritud ja granuleerimata CFB tuha võrdlemisel selgub, et AL meetodil määratud mõju keskmised elementide kaupa teineteisest oluliselt ei erinenud (joonis 14), kuid olid granuleeritud vormi puhul alati siiski madalamad. P, Mg ja Ca puhul on granuleeritud vormi puhul mõju arvuline vahemik suurem (laiem) võrreldes tolmja CFB tuhaga, samas aga kaaliumi puhul on tulemuste vahemik laiem AL meetodi puhul.



Joonis 14. CFB filtertuha granuleerimata ja granuleeritud vormide mõju taimetoiteelementide sisaldusele mullas AL meetodil.

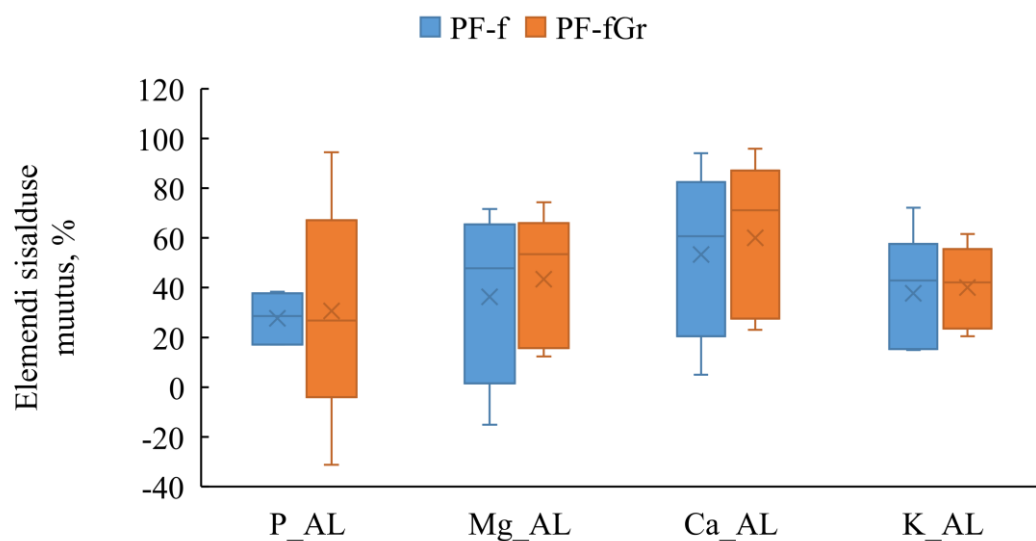
CFB tuhkade puhul on M3 meetodil saadud tulemused oluliselt väiksemad võrreldes vastavate AL meetodil saadud tulemustega (joonis 15). Kuigi nii granuleeritud CFB tuha keskmised mõjud magneesiumi, kaltsiumi ja kaaliumi sisaldusele olid väiksemad võrreldes

tolmja tuha mõjudega, ei ilmnenud P puhul katsetulemustest siiski olulist vahet nende kahe vormi vahel. Granuleeritud väetise madalam efektiivsus on seletatav granuleeritud väetiste aeglasema toimega võrreldes tolmjatega, mistõttu toitained imenduvad pikemal perioodil mulda (Vesterinen, 2003).



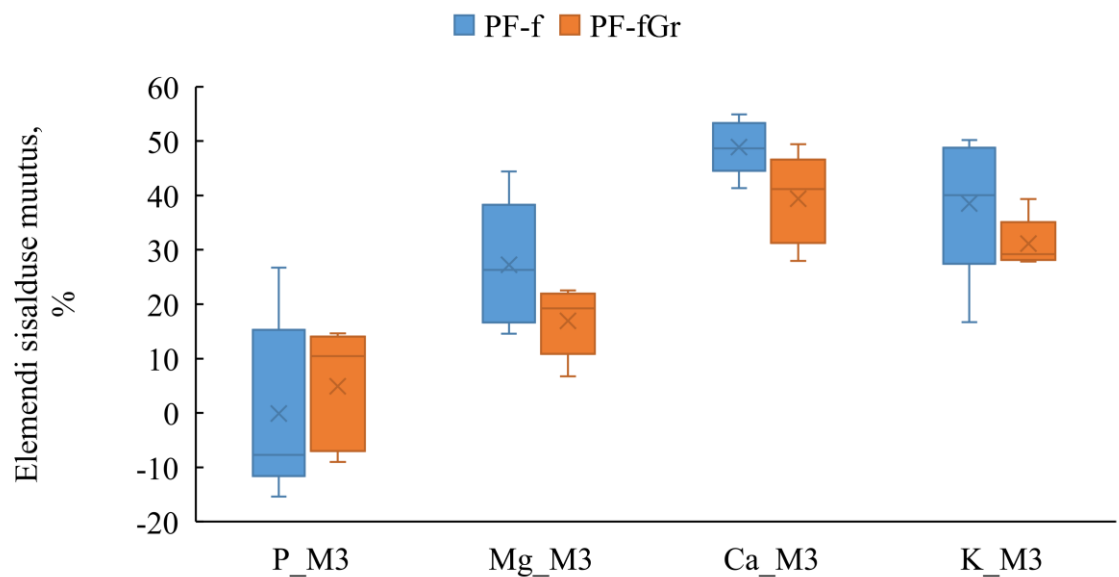
Joonis 15. CFB filtertuha granuleerimata ja granuleeritud vormide mõju taimetoiteelementide sisaldusele mullas M3 meetodil.

AL meetodil analüüsitud granuleeritud ja granuleerimata väetistest olulisis erinevusi välja ei tulnud muldades ei ole märgata olulisi erinevusi. CFB granuleerimata filter tuhal on märgata vähesel määral suuremat mõju kui granuleeritud variandil, kuid erinevus on liiga väike, et teha järeldusi. PF filtertuhal on märgata väikest erinevust granuleeritud varianti kasuks, kuid taas kord on hinnangute tegemiseks erinevused liiga väikesed. Siin on võimalik, et analüüsil kasutatud ekstraheerimislahuste toimel graanul laguneb rohkem kui mullavees ning annab sarnased tulemused lendtuhkadega.



Joonis 16. PF filtertuha granuleerimata ja granuleeritud vormide mõju taimetoiteelementide sisaldusele mullas AL meetodil.

PF tuha granuleerimata ja granuleeritud vormide keskmine mõju AL ja M3 meetodil oluliselt ei erine fosfori, magneesiumi ja kaaliumi puhul, kaltsiumi puhul on keskmine mõju 11% võrra suurem (joonis 16). Ka mõju ulatuselt on AL meetodi tulemused rohkem hajunud, erandiks on ainult fosfor, mille puhul on tulemustel suurem hajuvus granuleeritud vormi puhul. M3 meetodil saadud tulemused on kõikidel juhtudel madalama väärtusega võrreldes vastavate AL tulemustega (joonis 17). Erinevuseks on ka asjaolu, et M3 meetodi puhul on granuleeritud vormi puhul tulemused kitsamas vahemikus võrreldes AL meetodiga. Erandiks on kaltsium, mille puhul on granuleeritud vormi puhul tulemused laiemas vahemikus. Siin on võimalik, et analüüsil kasutatud ekstraheerimislahuste toimel pika proovi loksutusaja jooksul (4 tundi AL meetodil) graanul laguneb rohkem kui mullavees ning annab sarnased tulemused lendtuhkadega. Samal ajal M3 meetodil, kus kasutatakse küll agressiivsemat ekstraheerimislahust kuid ekstraktsioon toimub lühema aja vältel (10 minutit) jääb graanuli lahustumine siiski tagasihoidlikuks.



Joonis 17. PF filtertuha granuleerimata ja granuleeritud vormide mõju taimetoiteelementide sisaldusele mullas M3 meetodil

Kuigi katse tulemuste kohaselt esinevad erinevused liikuvate elementide sisaldusele granuleeritud ja granuleerimata tuha kasutamisel ei ole need erinevused usutavalt erinevad. Kuna katseperiood oli lühike (135 päeva) siis ei saa antud katse põhjal teha järeldusi granuleerimata või granuleeritud väetise eelistamiseks. Silmas pidades granuleeritud lubiväetiste aeglasemat lahustumist ja seega ka pikemaajalist mõju mulla toitainete sisaldusele peaks katse kestus olema pikem. Sellisel juhul võivad ilmnedä erinevused granuleeritud ja granuleerimata põlevkivituhkade mõjul taimetoitainete sisaldusele mullas.

KOKKUVÕTE

Antud uurimistöö eesmärgiks oli uurida taimedele omastatavate toitainete sisalduse muutust happelistes muldades lupjamise tulemusel. Eestis tekib elektri tootmise jääkproduktina suures koguses põlevkivituhka, mida on juba aastakümneid kasutatud põldude lupjamiseks. Kahjuks ei leia mitte kogu tekkiv tuhk tänapäeval taaskasutust vaid ladestatakse prügihoidlas ehk tuhamägedes. Tegevuskava ringmajanduse suunas näeb ette jäätmete kasutuselevõttu, seetõttu tuleb leida võimalused ka tekkiva põlevkivituha täielikuks ja otstarbekohaseks ära kasutamiseks. Kuna Eesti Energia on oma elektrijaamades kasutusele võtnud uut tüüpi põletustehnoloogia (CFB katlad), siis ka tekkiv tuhk erineb oma keemiliste ja füüsikaliste omaduste poolest vanemate katelde tuhkadest. Samuti uuritakse võimalust toota lupjamiseks sobivat granuleeritud põlevkivituhka, mis muudaks lubiaine transpordi ja külvamise kasutajasõbralikumaks.

Vaatamata aastakümnete pikkusele põlevkivituha kasutamisele lupjamiseks pole seni uuritud uut tüüpi tuha (CFB filtertuhk) ja granuleeritud tuhkade mõju mulla liikuvate taimetoitainete sisaldusele. Eestis on taimetoitelementide sisalduse hindamiseks mullas kasutusel Mehlich3 meetod aga samas kasutakse veel ka varem kasutusel olnud AL meetodit. Sellest tulenevalt oli töö eesmärgiks uurida erinevate põlevkivituhkade ja nende vormide mõju mulla liikuvate toitainete sisaldusele ja võrrelda kahel erineval meetodil määratud taimetoitainete sisaldusi lubjatud muldades. Lisaks uuriti ka muldade mõju taimetoitainete sisalduse muutusele lupjamise tulemusel.

Ootuspäraselt suurenesid lupjamise tagajärjel kõikide muldade kaaliumi, kaltsiumi ja magneesiumi sisaldused. Samas sõltusid sisalduse muutused kasutatavast analüüsimeetodist, kõigi kolme elementide puhul oli AL meetodil määratud muutused suuremad võrreldes M3 meetodi tulemustega. AL meetodil on suuremad muutused kaltsiumi ja magneesiumi sisaldustes kergema lõimisega muldadel. Kaltsiumi sisalduse muutusele M3 meetodil avaldab mõju aga mulla pH, suuremad muutused on happelisematel muldadel. Muldade taimedele omastatava fosfori sisaldus sõltub kasutatavast meetodist. AL meetodil on fosfori sisalduse muutus lupjamise tulemusel enamuse muldade puhul ja ka keskmisena positiivne. M3 meetodil on aga P sisalduse muutus kõikide muldade keskmisena negatiivne.

Kõige suurema muutuse kaaliumi, kaltsiumi ja magneesiumi sisalduses AL meetodiga annab PF tuha kasutamine. Ka M3 meetodi järgi on suurim kasv kaltsiumi ja magneesiumi

sisalduses põhjustatud PF tsüklontuha poolt. Sõltumata kasutatavast väetisest on elementide sisalduste muutused samades vahemikes ning ei ole võimalik välja tuua suuri erinevusi. Magneesiumi ja kaltsiumi puhul on oluliselt erinevad granuleeritud väetiste mõjud. Fosfori puhul erinevad nii lendtuhkade kui ka granuleeritud tühkade AL ja M3 meetodiga määratud mõjud oluliselt. Kõigi lubiväetiste puhul on AL meetodiga määratud mõjud suuremad võrreldes M3 meetodiga määratuist.

Granuleeritud tühkade mõju võrdlemisel vastavate lendtühkadega olulist erinevust ei ilmnenud ei AL ega M3 meetodil.

Töös püstitatud hüpoteesidest leidsid kinnitust kaks:

- Lubiväetiste mõju sõltub mulla omadustest
- Erinevad analüüsimeetodid annavad mõju kohta erinevaid tulemusi

Kinnitust ei leidnud meie 135 päevases katses hüpotees, et granuleeritud lubiväetiste efektiivsus erineb tolmjate lubiväetiste efektiivsusest.

SUMMARY

The aim of this research was to study the change of nutrient uptake by plants in acid soils as a result of liming. In Estonia, a large amount of oil shale ash is generated as a residual product of electricity production, which has been used for decades for liming fields. Unfortunately, not all the produced ash is reused today, but is dumped in landfills. The action plan towards a circular economy envisages the introduction of waste, therefore opportunities must be found for the full and expedient use of the generated oil shale ash. As Eesti Energia has introduced a new type of combustion technology (CFB boilers) in its power plants, the produced ash also differs in its chemical and physical properties from the ash of older boilers. The possibility of producing granulated oil shale ash suitable for liming, which would make the transport and sowing of lime more user-friendly, is also being studied.

Despite the decades-long use of oil shale ash for liming, the effect of a new type of ash (CFB filter ash) and granular ash on the content of plant available nutrients in the soil has not been studied so far. In Estonia, the Mehlich3 method is used to assess the content of plant nutrients in the soil, but at the same time the AL method used earlier is also used. Consequently, the aim of the study was to study the effect of different oil shale ashes and their forms on the content of mobile nutrients in the soil and to compare the content of plant nutrients in limed soils determined by two different methods. In addition, the effect of soils on the change of plant nutrient content as a result of liming was also studied.

As expected, liming increased potassium, calcium and magnesium in all soils. However, the changes in concentration depended on the analytical method used, for all three elements the changes determined by the AL method were larger compared to the results of the M3 method. The AL method has greater changes in calcium and magnesium contents in soils with lighter integration. However, the change in calcium content by the M3 method is affected by soil pH, with larger changes in more acidic soils. The phosphorus content of soils is dependent on the method used. In the AL method, the change in phosphorus content as a result of liming is positive for most soils and also as an average. However, for the M3 method, the change in P content is negative as the average of all soils

The largest change in potassium, calcium and magnesium content by the AL method is due to the use of PF ash. According to the M3 method, the largest increase in calcium and magnesium content is caused by PF cyclone ash. Irrespective of the fertilizer used, the

changes in the element contents are in the same range and it is not possible to point out large differences. The effects of granular fertilizers are significantly different for magnesium and calcium. In the case of phosphorus, the effects determined by the AL and M3 methods for both fly ash and granular ash differ significantly. For all lime fertilizers, the effects determined by the AL method are greater than those determined by the M3 method.

Comparing the effect of granular ash with the corresponding fly ash did not show a significant difference in either the AL or M3 method.

Two of the hypotheses set out in the work were confirmed:

- The effect of lime fertilizers depends on the properties of the soil
- Different analytical methods give different results for the effect

In our 135-day experiment, the hypothesis that the efficiency of granular lime fertilizers differs from that of dusty lime fertilizers was not confirmed.

Kasutatud kirjandus

- Adamson, J., Irha, N., Adamson, K., E. Steinnes, & Kirso, U.** (2010). Effect of oil shale ash application on leaching behavior of arable soils: an experimental study. *Oil Shale*, 27, 250–257.
- Annuk, T.** (2019). Peremehe parem käsi. *scandagra*. 461 lk
- Beger, M.** (2019). Eesti põlevkivitööstuse aastaraamat 2018. 52lk
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., & Curtin, D.** (2003). Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bio availability. *Advances in Agronomy*, 78, 215–272.
- Egner, H., Riehm, H., & Domingo, W. R.** (1960). Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden, II: Chemische Extraktionsmethoden zu Phosphor- und Kaliumbestimmung. *Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler*, 26, 199–215.
- Enefix.** (s. a.). https://www.energia.ee/-/doc/8457332/veel/pdf/enefix_mullaparendaja_infoleht.pdf (10.03.2020)
- Goulding, K. W. T.** (2016). Soil acidification and the importance of liming agricultural soils with particular reference to the United Kingdom. *Soil Use and Management*, 32(3).
- Granuleeritud põlevkivituha kasutamine mahepõllumajanduses.* (2019).
- Järvan, M., & Järvan, U.** (2010). Muldade Lupjamine. Eesti maaviljelus instituut.
- Jürgens, M.** (2016). Erinevate määramismeetodite võrdlev analüüs fosfori väetistarbe määramiseks Eesti põllumuldades, Tartu.
- Kaart, T.** (s. a.). Matemaatiline statistika ja modelleerimine. Eesti Maaülikool.
- Kalm, Ü.** (2012). Klinkritolm põllule – kasulik või ohtlik? <https://maaleht.delfi.ee/arvamus/klinkritolm-pollule-kasulik-voi-ohtlik?id=64358441> (10.05.2020)
- Kanger, J., Kevvai, T., Kevvai, L., Kärblane, H., & Astover, A.** (2014). *Väetamise ABC*. Põllumajandusuuringute keskus.
- Kilki, K.** (2016). Väetamise mõju mulla reaktsioonile pikaajalises põldkatses.
- Kuusk, K.** (2018). Katsed tõestasid põlevkivituha tehtud mullaparendaja Enefixi positiivset mõju põldude saagikusele. <https://www.energia.ee/uudised/avaleht/-/news2/2018/05/02/-----enefix----> (10.03.2020)
- Loide, V.** (2006). Happeliste muldade lupjamisest ja lubjatarbe määramisest. *Agronoomia 2006* (pp. 48–51).
- Loide, V.** (2014). Põldude lupjamiseks sobivad materjalid ja happeliste muldade levik, <https://www.pikk.ee/valdkonnad/taimekasvatuse/muld/muldade-lupjamine/poldude-lupjamiseks-sobivad-materjalid-ja-happeliste-mulade-levik/> (09.03.2020)
- Loide, V.** (2020). Valli Loide: muldade lupjamine on pikaajaline investeering, Äripäev.

- <https://www.pollumajandus.ee/uudised/2020/01/24/valli-loide-muldade-lupjamine-on-pikaajaline-investeering> (10.05.2020)
- Loide, V., Kõlli, R., & Reintam, E.** (2010). Application of Dolodstone Powder as Industrial Residual on Magnesium-Deficient Arable Soils In Estonia. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41, 219–230.
- Mehlich, A.** (1984). Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15(12), 1409–1416.
- Niilo, L.** (2019). Erinevate lubiväetiste mõju mulla keemilistele omadustele. Eesti Maaülikool.
- Nurmekivi, H.** (2002). Põllukultuuride väetamine. Põllumajandusministeerium.
- Pärn, H.** (s. a.). Puutuhk väetiseks metsa. http://vana.loodusajakiri.ee/eesti_mets/artikkel613_586.html (09.03.2020)
- PM069: Põldude lupjamine põllumajanduslikes majapidamistes.** (2020). Eestis statistika amet <http://andmebaas.stat.ee/Index.aspx?lang=et&DataSetCode=PM069> (02.03.2020)
- Raave, H.** (2014). Puu- ja heinatuha väetis ja mulla happesuse neutraliseerimine.
- Ubochi, A. O., & Ano, C. I.** (2007). Neutralization of soil acidity by animal manure. *African Journal of Biotechnology*, 364–368.
- Väetistarbe gradatsioon. (2015). https://pmk.agri.ee/sites/default/files/uploads/2016/09/GRADATSIOON_2015.pdf (10.05.2020)
- Veiderma, M.** (2003). estonian oli shale- resources and usage. *Oil Shale*, 20, 295–303.
- Vesterinen, P.** (2003). Wood ash recycling state of the art in finland and sweden.
- Zhou, J., Xia, F., Liu, X., He, Y., Xu, J., & Brook, P. C.** (2014). Effects of nitrogen fertilizer on the acidification of two typical acid soils in South China. *Journal of Soils and Sediments*, 14, 415–422.

Lihtlitsents lõputöö salvestamiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

ning juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Mina, Indrek Tamm,

(sünnipäev pp/kuu/aa 02.08.1997)

1. annan Eesti Maaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud lõputöö lubiväetiste mõju mulla keemilistele omadustele

mille juhendaja on Tõnu Tõnutare, PhD

- 1.1. salvestamiseks säilitamise eesmärgil,
 - 1.2. digiarhiivi DSpace lisamiseks ja
 - 1.3. veebikeskkonnas üldsusele kättesaadavaks tegemiseks
- kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Lõputöö autor

allkiri

Tartu, 20.05.2020

Juhendaja kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Luban lõputöö kaitsmisele.

(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)